

PRODUCTION OF POLYOLEFIN

Patent Number: JP2000038418
Publication date: 2000-02-08
Inventor(s): MACHIDA SHUJI;; MINAMI YUTAKA;; GOTO YASUHIRO
Applicant(s): IDEMITSU PETROCHEM CO LTD
Requested Patent: ㊦ JP2000038418
Application Number: JP19980210114 19980724
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F210/00; C08F4/654; C08F290/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for the production of a branched polyolefin comparable or superior to conventional polypropylene polymer in physical properties and having high melt tension and excellent resin compatibility.

SOLUTION: A polyolefin composed of an olefinic macromonomer and one or more comonomers selected from a 2-20C α -olefin, a cycloolefin and a styrene compound is produced by using a catalyst composed of (A) a catalyst component containing at least one kind of compound selected from compounds of group 4 transition metal of the periodic table and (B) a cocatalyst component. The olefinic macromonomer satisfies the requirements that (1) the weight-average molecular weight is 200-100,000, (2) the ratio of vinyl group in total unsaturated terminal is $\geq 60\%$ and (3) the content of ethylene or propylene is $>50 \text{ mol.}\%$.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-38418

(P2000-38418A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコト* (参考)
C 0 8 F 210/00		C 0 8 F 210/00	4 J 0 2 7
4/654		4/654	4 J 0 2 8
290/00		290/00	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平10-210114

(22) 出願日 平成10年7月24日 (1998.7.24)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 町田 修司

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 南 裕

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 後藤 康博

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来のポリプロピレン系重合体と同等又は同等以上の物性を有するとともに、熔融張力が高く、樹脂相溶性に優れた分岐状ポリオレフィンを製造する方法を提供すること。

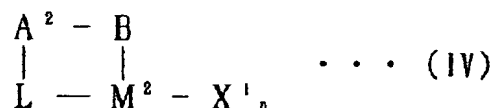
【解決手段】 (A) 周期律表第4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも一種を含む触媒成分と

(B) 助触媒成分とからなる触媒の存在下、オレフィン系マクロモノマーと、炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれる一種以上のコモノマーとからなるポリオレフィンを製造する方法において、上記オレフィン系マクロモノマーが

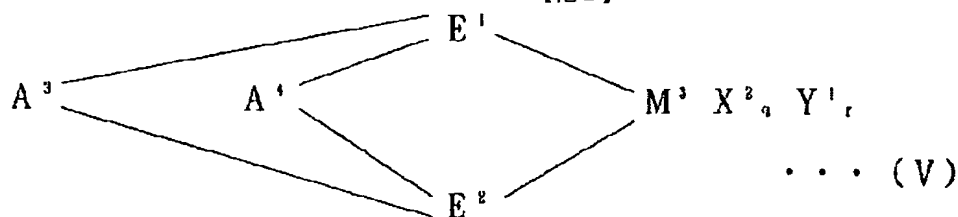
- ①重量平均分子量が200~100000であり、
- ②全不飽和末端に占めるビニル基の割合が60%以上であり、かつ
- ③エチレン又はプロピレン含有量が50モル%を超えるポリオレフィンである。

などの特定の要件を満たすことを特徴とするポリオレフィンの製造方法である。

【請求項 3】 周期律表第 4 族の遷移金属化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する化合物であり、助触媒成分が (B-1) アルミニウムオキシ化合物、(B-2) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物並びに (B-3) 粘土、粘土鉱物及びビオ



【化2】



〔式中、 M^3 はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示し、 E^1 及び E^2 はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及びケイ素含有基の中から選ばれた配位子であって、 A^3 及び A^4 を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいにより同一でも異なっているとしてもよく、 X^2 は σ 結合性の配位子を示し、 X^2 が複数ある場合、複数の X^2 は同じでも異なっているとしてもよく、他の X^2 、 E^1 、 E^2 又は Y^1 と架橋しているとしてもよい。 Y^1 はルイス塩基を示し、 Y^1 が複数ある場合、複数の Y^1 は同じでも異なっているとしてもよく、他の Y^1 、 E^1 、 E^2 又は X^2 と架橋しているとしてもよく、 A^3 及び A^4 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^{24}-$ 、 $-PR^{24}-$ 、 $-P(O)R^{24}-$ 、 $-BR^{24}-$ 又は $-AlR^{24}-$ を示し、 R^{24} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいにより同一でも異なっているとしてもよい。 q は1～5の整数で〔 $(M^3 \text{ の原子価}) - 2$ 〕を示し、 r は0～3の整数を示す。〕で表される遷移金属化合物から選ばれたものである請求項3記載の製造方法。

【請求項5】 周期律表第4族の遷移金属化合物及び助触媒の少なくとも一つが担体に固定されたものである請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の方法で製造されたポリオレフィン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリオレフィンの製造方法に関し、さらに詳しくは、従来のプロピレン系共重合体と同等又は同等以上の物性を有するとともに、溶融張力が高く、樹脂相溶性に優れた分岐状ポリオレフィンを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリオレフィンは、その優れた特性を活かして、多くの分野において、広範囲に用いられている。しかしながら、従来のポリオレフィンにおいては、溶融張力及び溶融粘弾性が不足し、大型ブロー成形におけるパリソンの安定性に劣るために、ドローダウンの現象が起こりやすく、大型部品の成形は困難であった。また、溶融張力を向上させるために高分子量化させた場合には、溶融流動性が低下し、複雑な形状の成形には適用できないという問題が生じる。

【0003】 また、発泡成形体の分野においては、軽量化、断熱性、制振性などとともに、耐熱性を有する発泡成形体に対する要求が高まり、ポリプロピレン性発泡成

形体が期待されているが、従来のポリプロピレンでは溶融張力が不足し、十分に満足しうる発泡成形体は得られにくいのが実状である。このポリプロピレンの利用分野をさらに拡大させるためには、押出成形加工性の改良が必要である。従来、ポリオレフィンの溶融加工性を改善しようとする試みが種々なされており、例えば、ポリオレフィンの製造時における重合触媒や重合処方を改良して、その分子量分布を拡大することにより、溶融加工性を改善する方法、ポリオレフィンを部分的に架橋させて溶融加工性を改善する方法などが試みられている。

【0004】 一方、エチレン系重合体においては、最近、メタロセン触媒とアルミノキサンなどを組み合わせた触媒系によって、分子量分布が狭いにもかかわらず、溶融張力が改良されたエチレン系重合体が提案されている（特開平4-213306号公報）。また、拘束幾何型触媒により製造されるエチレン系重合体についても、同様に分子量分布が狭いにもかかわらず、溶融張力が改良されることが開示されており（特開平3-163088号公報）、長鎖分岐の存在が示唆されている。しかしながら、未だ溶融張力向上により押出成形加工性の向上は小さいものである。また、ポリスチレン系樹脂では、ポリエチレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂と比較して溶融張力は高いものの、深絞りのシート成形等においては、未だ性能不足である。

【0005】 一般に、ポリマー鎖に長鎖分岐を導入すると、その分岐により溶融加工特性が向上するが、主鎖ポリマーと異なる単量体で分岐鎖を構成した分岐ポリマーでは、異種ポリマーからなるいわゆる複合材料分野で、異種ポリマー間の界面張力を低下させてポリマーの分散性を高め、衝撃強度と剛性といった両立しがたい物性を効果的に付与することが可能である。また、ミクロ相分離構造をとるため各種エラストマーへの応用も可能である。しかし、今まで、ポリオレフィン分野においては、分岐を導入することには制限があるため、用途展開の限界があった。これが可能となれば、ポリオレフィンが本来有している優れた機械物性、リサイクル性に代表される環境適合性より、その用途分野が大きく拡大すると期待される。

【0006】 ところで、ポリオレフィンの溶融張力を改良し、溶融加工特性を向上させる方法としては、これまで、（1）溶融張力の高い高分子量の高密度ポリエチレンを混合する方法（特公平6-55868号公報）、（2）クロム系触媒によって製造される溶融張力の高い高密度ポリエチレンを混合する方法（特開平8-92438号公報）、（3）一般的な高圧ラジカル重合法により製造される低密度ポリエチレンを混合する方法、（4）一般的なポリオレフィンに光照射することにより溶融張力を高める方法、（5）一般的なポリオレフィンに架橋剤や過酸化物の存在下、光照射することにより溶融張力を高める方法、（6）一般的なポリオレフィンに

スチレンなどのラジカル重合性モノマーをグラフトする方法、(7) オレフィンとポリエンを共重合させる方法(特開平5-194778号公報、特開平5-194779号公報)などが試みられている。

【0007】しかしながら、上記(1)～(3)の方法においては、熔融張力を高める成分の弾性率、強度、耐熱性が不足するために、ポリオレフィン、とりわけポリプロピレン本来の特徴が損なわれるのを免れない。また、上記(4)及び(5)の方法においては、副反応として起こる架橋反応を制御することが困難であって、ゲルの発生により外観不良や機械特性に悪影響が生じる上、成形加工性を任意に制御することに限界があり、制御範囲が狭いという問題がある。さらに、上記(6)の方法においては、ゲルの発生や製造コストに問題を生じ、また、上記(7)の方法においては、熔融張力の改良効果が小さく、十分な効果が発揮されない上、ゲルの発生も懸念される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、従来のポリプロピレン系重合体と同等又は同等以上の物性を有するとともに、十分な熔融張力、熔融粘弾性、熔融流動性などを有し、熔融加工特性に優れ、特に大型ブロー成形や押出し発泡成形、シート成形などに好適に用いられ、さらにプロピレン系複合材料の高性能化、エラストマーなどにも好適なポリオレフィンを製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0009】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の触媒の存在下で、特定のオレフィン系マクロモノマーと、炭素数2～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれる一種以上とを共重合させて得られるポリオレフィンが、その目的を達成することを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0010】すなわち、本発明は、周期律表第4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも一種を含む触媒成分と助触媒成分とからなる触媒の存在下、オレフィン系マクロモノマーと、炭素数2～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれる一種以上のコモノマーとからなるポリオレフィンを製造する方法において、上記オレフィン系マクロモノマーが以下の(1)、(2)及び(3)

- (1) ①重量平均分子量が200～100000であり、
- ②全不飽和末端に占めるビニル基の割合が60%以上であり、かつ
- ③エチレン又はプロピレン含有量が50モル%を超えるポリオレフィンである。
- (2) ①重量平均分子量が200～100000であり、
- ②極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g)と末端ビニル濃

度C (個/炭素原子1000個)との積 $[\eta] \cdot C$ が0.05～2.0の範囲にあり、

③エチレン又はプロピレン含有量が50モル%を超えるポリオレフィンである。

(3) ①炭素数2～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれる一種以上のコモノマーとポリエンとからなり、かつ重量平均分子量が200～100000であり、

②極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g)と、末端ビニル濃度とポリエン由来の炭素-炭素二重結合濃度の和C' (個/炭素原子1000個)との積 $[\eta] \cdot C'$ が0.05～1.0の範囲にあり、

③ポリエン含有量が0を超え20モル%であるポリオレフィンである。

のいずれかであることを特徴とするポリオレフィンの製造方法を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法において、触媒成分は、周期律表第4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも一種を含むものである。この触媒成分としては、(A-I)周期律表第4族の遷移金属化合物としてチタン化合物を用い、該チタン化合物、マグネシウム及びハロゲンを含むもの、(A-II)シクロペンタジエニル基を有する周期律表第4族の遷移金属化合物が好適である。まず、(A-I)成分について説明すると、(A-I)成分の好ましい担体となるものは、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び/又はハロゲン含有化合物から得られる。この場合、金属マグネシウムとしては、顆粒状、リボン状、粉末状等のものを用いることができる。また、この金属マグネシウムは、その表面に酸化マグネシウム等の被覆が形成されていないものが好ましい。

【0012】アルコールとしては、炭素数1～6の低級アルコールを用いるのが好ましく、触媒性能の発現を著しく向上させる上記担体が得られる点から、特にエチルアルコールが好ましい。ハロゲンとしては、塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、特にヨウ素が好ましい。また、ハロゲン含有化合物としては、 $MgCl_2$ 、 MgI_2 が好適に使用できる。

【0013】アルコールの使用量は、金属マグネシウム1モルに対して好ましくは2～100モル、特に好ましくは5～50モルである。ハロゲン又はハロゲン含有化合物の使用量は、金属マグネシウム1グラム原子に対して、ハロゲン原子又はハロゲン含有化合物中のハロゲン原子が0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、さらに好ましくは0.001グラム原子以上である。ハロゲン及びハロゲン含有化合物はそれぞれ一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

【0014】金属マグネシウムとアルコールとハロゲン

及び／又はハロゲン含有化合物との反応方法は、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物とを、還流下（約 79℃）で水素ガスの発生が認められなくなるまで（通常 20～30 時間）反応させて担体を得る方法である。この反応は、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。このような反応により得られた担体を次に示す固体触媒成分の合成に用いる場合、乾燥させたものを用いてもよく、また濾別し、ヘプタン等の不活性溶媒で洗浄したものを用いてもよい。

【0015】（A-I）成分を製造するには、上記担体に少なくともチタン化合物を接触させる。このチタン化合物としては、例えば一般式 $TiX^3_t(OR^4)_{4-t}$ （式中、 X^3 はハロゲン原子、 R^4 は炭素数 1～10 の炭化水素基、 t は 0～4 の整数を示す。 OR^4 が複数存在する場合、各 R^4 は同一でも異なってもよい。）で表される化合物を挙げることができる。このようなチタン化合物の例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ- n -プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ- n -ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタンなどのテトラアルコキシチタン、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどのテトラハロゲン化チタン、メトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリクロリド、プロポキシチタニウムトリクロリド、 n -ブトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリプロミドなどのトリハロゲン化モノアルコキシチタン、ジメトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジクロリド、ジプロポキシチタニウムジクロリド、ジ- n -ブトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジプロミドなどのジハロゲン化ジアルコキシチタン、トリメトキシチタニウムクロリド、トリエトキシチタニウムクロリド、トリプロポキシチタニウムクロリド、トリ- n -ブトキシチタニウムクロリドなどのモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどが挙げられるが、これらの中で高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好適である。またこれらのチタン化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0016】（A-I）成分は、上記担体にさらに電子供与性化合物を接触させて得られる。この電子供与性化合物としては、芳香族カルボン酸、酸無水物、炭素数 3～15 のケトン類、炭素数 2～15 のアルデヒド類、炭素数 2～18 のエステル類、芳香族ジカルボン酸のモノエステル及びジエステル、炭素数 2～20 の酸ハロゲン化物類、炭素数 2～20 のエーテル類、酸アミド、 $Si-O-C$ 結合を有する有機ケイ素化合物等を挙げることができる。これらのうち、芳香族ジカルボン酸ジエステルが好ましく、特にフタル酸ジエチル、フタル酸ジブチ

ル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘキシルが好ましい。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0017】また、上記担体にチタン化合物と電子供与性化合物を接触させる際に、四塩化ケイ素等のハロゲン含有ケイ素化合物を接触させるとよい。（A-I）成分は、公知の方法で調製することができる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン又はオクタン等の不活性炭化水素を溶媒に、上記担体、電子供与性化合物及びハロゲン含有ケイ素化合物を投入し、攪拌しながらチタン化合物を投入する方法である。この際、電子供与性化合物は、マグネシウム原子に対するモル比が、通常 0.01～10、好ましくは 0.05～5 になるように接触させるのが有利であり、また、チタン化合物は、マグネシウム原子に対するモル比が、通常 1～50、好ましくは 2～20 モルになるように接触させるのが有利である。接触温度は特に制限はないが、通常 0～200℃において 5 分～10 時間の条件、好ましくは 30～150℃において 30 分～5 時間の条件で接触反応を行えばよい。なお、反応終了後は、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン等の不活性炭化水素を用いて、生成した固体触媒成分を洗浄することが好ましい。

【0018】（A-I）成分を用いる場合、助触媒としては、周期律表第 1～3 族の有機金属化合物を用いることが好ましい。該有機金属化合物としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルモノハロゲン化アルミニウムなどが挙げられる。本発明においてはこの中でトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリドなどが好適に使用される。

【0019】（A-I）成分と上記助触媒からなる触媒における（A-I）成分と助触媒との使用割合は、アルミニウム／チタン原子比が通常 1～1000、好ましくは 10～500 の範囲になるように用いられる。また、重合には、必要に応じ上述の電子供与性化合物を添加することが好ましい。特にこの中で有機ケイ素化合物が好ましく、有機ケイ素化合物の中でもケイ酸エステル、シロキサン類、カルボン酸のシリルエステルが好ましい。ここで、重合に用いる電子供与性化合物／有機アルミニウム化合物のモル比は、通常 0～50、好ましくは 0.01～20 の範囲である。

【0020】（A-II）成分のシクロペンタジエニル骨格を有する周期律表第 4 族の遷移金属化合物としては、例えば（A-1）～（A-5）成分から選ばれた一種以上を挙げることができる。

（A-1）、（A-2）及び（A-3）成分：

（A-1）、（A-2）及び（A-3）成分は、一般式

（I）～（III）

$CpM^1R^1aR^2bR^3$. . . (I)

$Cp_2M^1R^1dR^2$. . . (II)

$(C_p - A^1_f - C_p) M^1 R^1_d R^2_e \cdots$ (III)

〔式(I)～(III)において、 M^1 は周期律表第4族遷移金属を示し、 C_p はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基及び置換フルオレニル基から選ばれる基を示し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に配位子を示し、 A^1 は共有結合による架橋を示す。 $a \sim e$ はそれぞれ独立に0～4の整数を示し、 $a + b + c = (M^1 \text{の価数}) - 1$ 、 $d + e = (M^1 \text{の価数}) - 2$ を満たす。 f は0～6の整数を示す。 R^1 、 R^2 及び R^3 は、その2以上が互いに結合して環を形成してもよい。(II)式及び(III)式において、2つの C_p は同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。〕で表される遷移金属化合物である。

【0021】一般式(I)～(III)において、 M^1 で示される周期律表第4族遷移金属としては、チタン、ジルコニウム又はハフニウムなどが挙げられる。また、置換シクロペンタジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基；イソプロピルシクロペンタジエニル基；1，2-ジメチルシクロペンタジエニル基；テトラメチルシクロペンタジエニル基；1，3-ジメチルシクロペンタジエニル基；1，2，3-トリメチルシクロペンタジエニル基；1，2，4-トリメチルシクロペンタジエニル基；ペンタメチルシクロペンタジエニル基；トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。

【0022】上記式(I)～(III)における R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に σ 結合性の配位子、キレート性の配位子、ルイス塩基などの配位子を示し、 σ 結合性の配位子としては、具体的には水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数1～20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、ケイ素原子を含む置換基などを例示でき、また、キレート性の配位子としては、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基などを例示できる。 R^1 、 R^2 及び R^3 は、その2以上が互いに結合して環を形成してもよい。上記 C_p が置換基を有する場合には、該置換基は炭素数1～20のアルキル基が好ましい。 $R^1 \sim R^3$ の具体例としては、例えばハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数1～20のアルキル基としてメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、炭素数1～20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、炭素数

1～20のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基、ケイ素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基、ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類、アセトニトリル；ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリメチルアミン；トリエチルアミン；トリブチルアミン； N ， N -ジメチルアニリン；ピリジン；2，2'-ビピリジン；フェナントロリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、エチレン；ブタジエン；1-ペンテン；イソプレン；ペンタジエン；1-ヘキセン及びこれらの誘導体などの鎖状不飽和炭化水素、ベンゼン；トルエン；キシレン；シクロヘプタトリエン；シクロオクタジエン；シクロオクタトリエン；シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などの環状不飽和炭化水素などが挙げられる。また、上記式(III)における A の共有結合による架橋としては、例えば、メチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、1，1'-シクロヘキシレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋などが挙げられる。

【0023】上記一般式(I)で表される化合物〔(A-1)成分〕としては、例えば、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(ジメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウムなど、さらにはこれらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0024】上記一般式(II)で表される化合物〔(A

ー2)成分]としては、例えばビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)モノクロロモノヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ヒドリドメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウムなど、さらにはこれらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0025】また、上記一般式(III)で表される化合物〔(A-3)成分〕としては、例えばエチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジクロロジルコニウム、〔フェニル(メチル)メチレン〕(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、エチレン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロヘキサリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロペンチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロブチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメ

チルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンジイルービス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンジイルービス-1-[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]-ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンジイルービス-1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンジイルービス-1-[2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル]ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンジイルービス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンジイルービス-1-[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンジイルービス-1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンジイルービス-1-[2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル]-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス-1-(2-メチル-4-エチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス-1-(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス-1-(2-メチル-4-第三ブチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシリレンービス-1-(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス-1-(2-エチル-4-メチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス-1-(2,4-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス-1-(2-メチル-4-エチルインデニル)-ジルコニウムジメチルなどの2,4-位置換体、rac-ジメチルシリレンービス-1-(4,7-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-1,2-エタンジイルービス-1-(2-メチル-4,7-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス-1-(3,4,7-トリメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-1,2-エタンジイルービス-1-(4,7-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-1,2-ブタンジイルービス-1-(4,7-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリドなどの4,7-位,2,4,7-位又は3,4,7-位置換体、ジメチルシリレンジイルービス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンジイルービス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンジイルービス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロ

$$R^6_2Y^2 \begin{cases} (R^5_1-C_5H_{4-1}) \\ (R^5_u-C_5H_{4-u}) \end{cases} \begin{matrix} \cdots \\ \cdots \end{matrix} M^4 \begin{cases} X^4 \\ X^4 \end{cases} \quad \dots \quad (III-a)$$

【0031】〔式中、 M^2 は周期律表第4族遷移金属を示し、Lはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラ

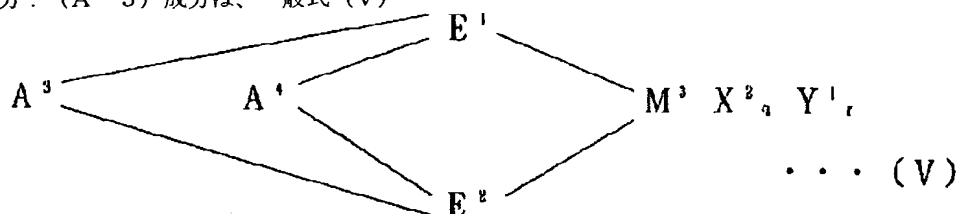
ヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基及び置換フルオレニル基から選ばれる基を示し、 A^2 は周期律表の第13、14、15及び16族の元素の中から選ばれた元素を含む二価の基、Bは周期律表の第14、15及び16族の元素の中から選ばれた元素を含む結合性基を示し、該 A^2 とBは、任意に一緒になって環を形成していてもよく、 X^1 は σ 結合性の配位子、キレート性の配位子又はルイス塩基を示し、nは M^2 の原子価により変化する0～6の整数であり、nが2以上の場合は複数の X^1 は同一であっても異なってもよい。] で表されるものである。上記一般式 (I V) において、 M^2 としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。 A^2 としては SiR^7_2 、 CR^7_2 、 $SiR^7_2SiR^7_2$ 、 $CR^7_2CR^7_2$ 、 $CR^7_2CR^7_2CR^7_2$ 、 $CR^7_2SiR^7_2$ 又は GeR^7_2 が挙げられ、Bとしては $-N(R^8)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-P(R^8)-$ が挙げられる。上記 R^7 は水素原子又は20個までの非水素原子をもつアルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール基及びそれらの組合せから選ばれた基であり、 R^8 は炭素数1～10のアルキル若しくは炭素数6～10のアリール基であるか、又は1個若しくはそれ以上の R^7 と30個までの非水素原子の環を形成してもよい。 X^1 は σ 結合性の配位子、キレート性の配位子又はルイス塩基を示し、具体例として水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、有機メタロイド基、アミノ基、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基などを挙げることができる。nは上記 M^2 の原子価により変化する0～6の整数であり、nが2以上の場合は複数の X^1 は同一であっても異なってもよい。

【0032】上記一般式 (IV) で表される遷移金属錯体化合物の好ましい例としては、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジプロミド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジフルオリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコンジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコンジプロミド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコンジフルオリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジハイドライド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンクロルハイドライド、(t-ブチルアミド)ジ

チル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジメチル、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンメチルクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジエチル、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジイソプロポキシド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジ(オルソジメチルアミノ)ベンジル、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタン(III)(オルソジメチルアミノ)ベンジル、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジ(N-メチル-N-フェニルアミン)、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタン(オルソジメチルアミノ)ベンジルクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタン(III)クロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラントラジクロリド、(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)メチレンチタンジクロリド、(エチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)メチレンチタンジクロリド、(ベンジルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(フェニルフォスフィド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランジルコンジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(インデニル)シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(1-ホスファ-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(1-ホスファ-3,4-ジフェニルシクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(3-ホスファインデニル)シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(1-ボラ-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シランチタンジクロリドなどが挙げられる。これらの化合物の中で特に好ましいものは、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジプロミド、(t-ブチルアミド)ジ

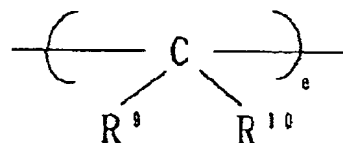
(A-5) 成分: (A-5) 成分は、一般式 (V)

【化5】



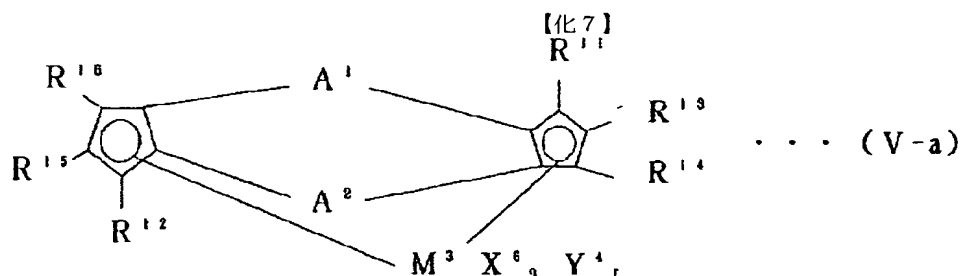
【0035】上記一般式(V)において、 M^3 はタン、ジルコニウム又はハフニウムを示すが、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。 E^1 及び E^2 は上述のようにそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基(—N<)、ホスフィド基(—P<)、炭化水素基〔>CR—, >C<〕及びケイ素含有基〔>SiR—, >Si<〕(但し、Rは水素または炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である)の中から選ばれた配位子を示し、 A^3 及び A^4 を介して架橋構造を形成している。また、 E^1 及び E^2 はたがいに同一でも異なってもよい。この E^1 及び E^2 としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

【化6】



【0038】 (R^9 及び R^{10} はそれぞれ水素原子又は炭素数 1~20 の炭化水素基で、それらはたがいにも同一でも異なっているもよく、またたがいにも結合して環構造を形成しているもよい。e は 1~4 の整数を示す。) で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基 ($CH_2 = C=$) などを挙げることができる。これらの中で、メチレン基、エチレン基及びイソプロピリデン基が好適である。この A^1 及び A^2 は、たがいにも同一でも異なっているもよい。この一般式(III) で表される遷移金属化合物において、 E^1 及び E^2 が置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又は置換インデニル基である場合、 A^1 及び A^2 の架橋基の結合は、 $(1, 1')$ $(2, 2')$ 二重架橋型であってもよく、 $(1, 2')$ $(2, 1')$ 二重架橋型であってもよい。このような一般式(V) で表される遷移金属化合物の中では、一般式(V-a)

【0039】



【0040】で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。上記一般式(V-a)において、 M^3 、 A^1 、 A^2 、 q 及び r は上記と同じである。 X^6 は σ 結合性の配位子を示し、 X^6 が複数ある場合、複数の X^6 は同じでも異なってもよく、他の X^6 又は Y^4 と架橋していてもよい。この X^6 の具体例としては、一般式(v)の X^2 の説明で例示したものと同一ものを挙げるができる。 Y^4 はルイス塩基を示し、 Y^4 が複数ある場合、複数の Y^4 は同じでも異なってもよく、他の Y^4 又は X^6 と架橋していてもよい。この Y^4 の具体例としては、一般式(V)の Y^1 の説明で例示したものと同一ものを挙げるができる。 $R^{11} \sim R^{16}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、 $R^{20} \sim R^{25}$ はたがいに同一でも異なってもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。

【0041】この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子が

(1, 1') (2, 2') 二重架橋型及び (1, 2') (2, 1') 二重架橋型のいずれであってもよい。この一般式(V)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-メチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-

エチレン) -ビス(4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-メチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソ

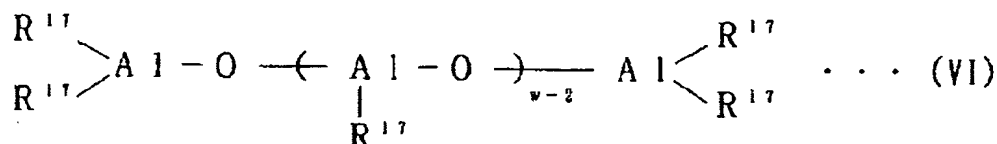
ロリド, (1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1'-メチレン) (2, 2'-メチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1'-プロピリデン) (2, 2'-プロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1'-エチレン) (2, 2'-メチレン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1'-メチレン) (2, 2'-エチレン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-エチレン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1'-エチレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1'-メチレン) (2, 2'-メチレン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1'-メチレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1'-エチレン) (2, 2'-メチレン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1'-エチレン) (2, 2'-メチレン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。もちろんこれらに限定されるものではない。

【0042】上記遷移金属化合物 (I) ~ (V) は、一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。二種以上を用いる場合、特に、ジルコニウム化合物-ハフニウム化合物、ジルコニウム化合物-ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物-ハフニウム化合物の組み合わせが好適である。この組み合わせの中で、ジルコニウム化合物とハフニウム化合物との組み合わせを用いた場合、混合遷移金属化合物中のジルコニウム化合物の含有量は、好ましく1~99モル%、より好ましくは2~95モル%、さらに好ましくは5~90モル%、特に好ましくは10~80モル%の範囲である。

【0043】本発明において、周期律表第4族の遷移金属化合物として、上記 (A-1) ~ (A-5) 成分などのシクロペンタジエニル骨格を有する周期律表第4族の遷移金属化合物を用いる場合、助触媒として、(B-1) アルミニウムオキシ化合物、(B-2) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換するイオン性化合物及び (B-3) 粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物の中から選ばれた少なくとも一種を用いることが好ましい。上記 (B-1) 成分のアルミニウムオキシ化合物としては、一般式 (VI)

【0044】

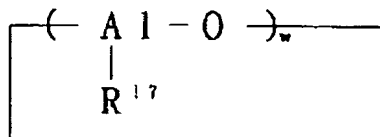
【化8】



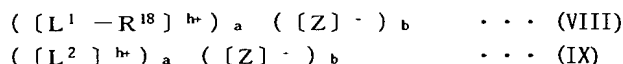
【0045】(式中、 R^{11} は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、

アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 w は平均重合度を示し、通常2~50、好

ましくは2～40の整数である。なお、各 R^{17} は同じでも異なってもよい。)で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (VII)



【0047】(式中、 R^{17} 及び w は上記一般式(VI)におけるものと同じである。)で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。上記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応



(ただし、 L^2 は M^5 、 R^{19} R^{20} M^6 、 R^{21} 、 C 又は R^{22} M^6 である。)

〔(VIII)、(IX)式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 又は $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオン、すなわち $[M^4 G^1 G^2 \cdots G^f]$ (ここで、 M^4 は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以上が環を形成していてもよい。 f は $\{(\text{中心金属 } M^4 \text{ の原子価}) + 1\}$ の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数(pK_a)が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 R^{18} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{19} 及び R^{20} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{21} は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{22} はテトラフェニルボルフィリン、フタロシアニンなどの大環状

【0046】

【化9】

... (VII)

させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

【0048】これらのアルミニウムオキシ化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。一方、(B-2)成分としては、上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、特に効率的に重合活性点を形成できるなどの点から、次の一般式(VIII)、(IX)

配位子を示す。 h は $[L^1 - R^{27}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1～3の整数、 a は1以上の整数、 $b = (h \times a)$ である。 M^5 は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、 M^6 は、周期律表第7～12族元素を示す。)で表されるものを好適に使用することができる。

【0049】ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 N -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 N 、 N -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 p -ブロー- N 、 N -ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

【0050】 R^{18} の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができる。 R^{19} 、 R^{20} の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。 R^{21} の具体例としては、フェニル基、 p -トリル基、 p -メトキシフェニル基などを挙げることができる。 R^{22} の具体例としてはテトラフェニルボルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げることができる。また、 M^5 の具体例としては、 Li 、 Na 、 K 、 Ag 、 Cu 、 Br 、 I 、 I_3 などを挙げることができる。 M^6 の具体例としては、 Mn 、 F

e, Co, Ni, Znなどを挙げることができる。

【0051】また、 $[Z^1]^-$ 、すなわち $[M^4 G^1 G^2 \cdots G^f]$ において、 M^4 の具体例としてはB, Al, Si, P, As, Sbなど、好ましくはB及びAlが挙げられる。また、 $G^1, G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-オクチル基、*n*-エイコシル基、フェニル基、*p*-トリル基、ベンジル基、4-*t*-ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として*p*-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素などが挙げられる。

【0052】また、非配位性のアニオンすなわち pK_a が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン $(CF_3SO_3)^-$ 、ビス(トリフルオロメタンスルホン)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホン)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホン)アミド、過塩素酸アニオン $(ClO_4)^-$ 、トリフルオロ酢酸アニオン $(CF_3CO_2)^-$ 、ヘキサフルオロアンチモンアニオン $(SbF_6)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン $(FSO_3)^-$ 、クロロスルホン酸アニオン $(ClSO_3)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン $(FSO_3/SbF_5)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素 $(FSO_3/AsF_5)^-$ 、トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン $(CF_3SO_3/SbF_5)^-$ などを挙げることができる。

【0053】このような(B-2)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、

テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(4-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス[ビス(3, 5-ジトリフルオロメチル)フェニル]硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(1, 1'-ジメチルフェロセニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸リチウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ナトリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロリン酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。

【0054】この(B-2)成分である、該(A)成分の遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。(B-3)成分として、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物が用いられる。粘土とは、細かい含水ケイ酸塩鉱物の集合体であって、適当

量の水を混ぜてこねると可塑性を生じ、乾くと剛性を示し、高温で焼くと焼結するような物質をいう。また、粘土鉱物とは、粘土の主成分をなす含水ケイ酸塩をいう。イオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。大部分の粘土鉱物は、イオン交換性層状化合物である。これらは、天然産のものに限らず、人工合成したものであってもよい。イオン交換性層状化合物として、例えば、六方最密パッキング型、アンチモン型、塩化カドミウム型、ヨウ化カドミウム型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物等を挙げることができる。

【0055】(B-3)成分の具体例としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシゲル石、パイロフィライト、タルク、ウンモ群、モンモリロナイト群、パーミキュライト、リョクデ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられる。(B-3)成分としては、水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が、0.1ミリリットル/g以上、特に、0.3~5ミリリットル/g以上のものが好ましい。また、粘土中の不純物除去又は構造及び機能の変化という点から、化学処理を施すことも好ましい。ここで、化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理の何れをもさす。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造中のアルミニウム、鉄、マグネシウム等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす、また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機複合体などを形成し、表面積や層間距離等を変化させることができる。イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の嵩高いイオンと置換することによって、層間が拡大された状態の層間物質を得ることもできる。まだ、主触媒が存在する重合反応場を層間の中に確保することも可能である。

【0056】上記(B-3)成分はそのまま用いてもよいし、新たに水を添加吸着させたものを用いてもよく、あるいは加熱脱水処理したものを用いてもよい。(B-3)成分として、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、最も好ましいものはモンモリロナイトである。

(B-3)成分は、シラン系化合物及び/又は有機アルミニウム化合物により処理することが好ましい。この処理により、活性が向上することがある。このシラン系化合物としては、例えば、トリメチルシリルクロリド、トリエチルシリルクロリド、トリイソプロピルシリルクロリド、tert-ブチルジメチルシリルクロリド、te

rt-ブチルジフェニルシリルクロリド、フェネチルジメチルシリルクロリド等のトリアルキルシリルクロリド類、ジメチルシリルジクロリド、ジエチルシリルジクロリド、ジイソプロピルシリルジクロリド、ビスジフェニルシリルジクロリド、メチルフェネチルシリルジクロリド、ジフェニルシリルジクロリド、ジメチルシリルジクロリド、ジトリルシリルジクロリド等のジアルキルシリルジクロリド類、メチルシリルトリクロリド、エチルシリルトリクロリド、イソプロピルシリルトリクロリド、フェニルシリルトリクロリド、メチルシリルトリクロリド等のアルキルシリルトリクロリド類、及び上記クロリドの部分に他のハロゲン元素で置き換えたハライド類、ビス(トリメチルシリル)アミン、ビス(トリエチルシリル)アミン、ビス(トリイソプロピルシリル)アミン、ビス(ジメチルエチルシリル)アミン、ビス(ジエチルメチルシリル)アミン、ビス(ジメチルフェニルシリル)アミン、ビス(ジメチルトリルシリル)アミン、ビス(ジメチルメチルシリル)アミン、N,N-ジメチルアミノトリメチルシラン、(ジエチルアミノ)トリメチルシラン、N-(トリメチルシリル)イミダゾール等のシリルアミン類、パーアルキルポリシロキシポリオール等の慣用名で称せられるポリシラノール類、トリス(トリメチルシロキシ)シラノール等のシラノール類、N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)尿素、トリメチルシリルジフェニル尿素等のシリルアミド類、1,3-ジクロロテトラメチルジシロキサン等の直鎖状シロキサン類、ペンタメチルシクロペンタンシロキサン等の環状シロキサン類、ジメチルジフェニルシラン、ジエチルジフェニルシラン、ジイソプロピルジフェニルシラン等のテトラアルキルシラン類、トリメチルシラン、トリエチルシラン、トリイソプロピルシラン、トリtert-ブチルシラン、トリフェニルシラン、トリトリルシラン、トリメチルシラン、メチルジフェニルシラン、ジナフチルメチルシラン、ビス(ジフェニル)メチルシラン等のトリアルキルシラン類、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素等の無機ケイ素化合物が挙げられる。これらのうち、好ましくはシリルアミン類であり、より好ましくはトリアルキルシランクロリド類である。シラン系化合物は、これらの内から一種類用いてもよいが、場合によっては二種類以上を任意に組み合わせて用いることも可能である。

【0057】さらに、(B-3)成分の処理に用いる有機アルミニウム化合物としては特に制限はないが、例えば、後述する一般式(X)と同様の式で表されるアルキル基含有アルミニウム化合物、上記一般式(VI)で表される直鎖状アルミノキサン又は上記一般式(VII)で表される環状アルミノキサンもしくは環状アルミノキサンの

会合体を好ましく用いることができる。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリネオペンチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムヒドロキシド、ジエチルアルミニウムヒドロキシド等のハロゲン、アルコキシ基あるいは水酸基含有のアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等の水素原子含有のアルキルアルミニウム、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等のアルミノキサン等であり、これらのうち、特にトリメチルアルミニウムあるいはトリイソブチルアルミニウムが好ましい。

(B-3) 成分の処理に用いる有機アルミニウム化合物は、これらの内から一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0058】(B-3) 成分の処理に用いるシラン系化合物及び有機アルミニウム化合物の使用割合については特に制限はないが、(B-3) 成分が粘土または粘土鉱物の場合は、(B-3) 成分中の水酸基 1 モルに対し、シラン系化合物中のケイ素原子が通常 0.1~10000 モル、好ましくは 0.5~10000 モルとなる割合で、また有機アルミニウム化合物を用いる場合は、有機アルミニウム化合物中のアルミニウム原子が通常 0.1~100000 モル、好ましくは 0.5~100000 モルとなる割合で用いられる。また、(B-3) 成分が粘土又は粘土鉱物以外の場合は、(B-3) 成分 1 g に対し、シラン系化合物中のケイ素原子が 0.001~100 g となる割合で、また有機アルミニウム化合物を用いる場合は、有機アルミニウム化合物中のアルミニウム原子が 0.001~100 g となる割合で用いことが好ましい。上記の割合の範囲外では重合活性が低下することがある。

(B-3) 成分の処理は、窒素等の不活性気体中あるいはペンタン、ヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素中で行ってもよい。さらに、この処理は、重合温度下で行うことができることはもちろん、-30℃から使用溶媒の沸点の間、特に室温から使用溶媒の沸点の間で行うことが好ましい。

【0059】触媒成分として、上記(A-1)~(A-5)成分などのシクロペンタジエニル骨格を有する周期律表第4族の遷移金属化合物を用いる場合、助触媒成分として用いる(B-1)成分、(B-2)成分及び(B-3)成分は単独で用いてもよく、また、これらを組み合わせ用いてもよい。(A-1)~(A-5)成分などのシクロペンタジエニル骨格を有する周期律表第4族の遷移金属化合物と助触媒成分との使用割合は、助触媒成分として(B-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:10⁶、より好ましくは1:

10~1:10⁴の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、(B-3)化合物として粘土又は粘土鉱物を用いた場合、上記遷移金属化合物と(B-3)化合物中の水酸基のモル比で好ましくは1:0.1~1:100000、より好ましくは1:0.5~1:100000の範囲が望ましい。さらに、(B-3)化合物としてイオン交換性層状化合物を用いた場合、上記遷移金属化合物と(B-3)化合物の使用割合は、重量比で好ましくは1:1~1:100000である。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。

【0060】さらに、本発明において用いる触媒は、上記の(A)成分及び(B)成分を主成分として含有するものであってもよいし、また、(A)成分、(B)成分並びに(C)有機アルミニウム化合物及び/又は担体を主成分として含有するものであってもよい。この担体は、触媒が(B)成分として(B-3)成分を含有しないものである場合、使用することが好ましい。

【0061】ここで、(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(X)



(式中、R²³は炭素数1~10のアルキル基、Qは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、vは1~3の整数である)で示される化合物が用いられる。上記一般式

(X)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。好ましくは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。また、(A)触媒成分と所望により用いられる(C)有機アルミニウム化合物との使用割合は、モル比で好ましくは1:1~1:20000、より好ましくは1:5~1:2000、さらに好ましくは1:10~1:1000の範囲が望ましい。有機アルミニウム化合物を用いることにより、遷移金属化合物1g当たりの重合活性を向上させることができるが、あまりに多い場合、特に上記範囲を逸脱する場合は有機アルミニウム化合物が無駄になると

もに、重合体中に多量に残存し、また少ない場合は充分な触媒活性が得られず、好ましくない場合がある。

【0062】本発明においては、各触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。

(C) 成分の担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特にモルホロジー制御の点から無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 または Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

【0063】一方、上記以外の担体として、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などのマグネシウム化合物などで代表される一般式 $\text{MgR}^{33}_x\text{X}^7_y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 R^{33} は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は炭素数6~20のアリール基、 X^7 はハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基を示し、 x は0~2、 y は0~2であり、かつ $x+y=2$ である。各 R^{33} 及び各 X^7 はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。本発明において用いられる担体としては、 MgCl_2 、 $\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1~300 μm 、好ましくは10~200 μm 、より好ましくは20~100 μm である。粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。また、担体の比表面積は、通常1~1000 m^2/g 、好ましくは50~500 m^2/g 、細孔容積は通常0.1~5 cm^3/g 、好ましくは0.3~3 cm^3/g である。

【0064】比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる。

(J. Am. Chem. Soc., 第60巻, 第309ページ(1938年)参照)。さらに、上記担体は、通常150~1000℃、好ましくは200~800℃で焼成して用いることが望ましい。触媒成分の少なくとも一種を上記担体に担持させる場合、(A) 触媒成分及び

(B) 助触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは

(A) 触媒成分及び(B) 助触媒成分の両方を担持させるのが、モルホロジー制御、気相重合などプロセスへの適用性などの点から望ましい。

【0065】該担体に、(A) 成分及び(B) 成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば①(A) 成分及び(B) 成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で(A) 成分及び(B) 成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と(A) 成分又は(B) 成分あるいはその両方と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④(A) 成分又は(B) 成分を担体に担持させたのち、(B) 成分又は(A) 成分と混合する方法、⑤(A) 成分と(B) 成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥(A) 成分と(B) 成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。なお、上記④、⑤及び⑥の反応において、(C) 成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

【0066】このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよく、そのまま重合に用いてもよい。本発明においては、(A) 成分は担体1g当たり、通常 10^{-6} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 3×10^{-6} ~ 10^{-3} モルの量で用いられる。また、(A) 成分に対する(B) 成分〔(B-1) 成分、(B-2) 成分、(B-3) 成分〕の使用割合は前述のとおりである。

【0067】該(B) 成分〔(B-1) 成分、(B-2) 成分、(B-3) 成分〕と担体との使用割合、又は(A) 成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明で用いる予備重合触媒の平均粒径は、通常2~500 μm 、好ましくは10~400 μm 、特に好ましくは20~200 μm であり、比表面積は、通常20~1000 m^2/g 、好ましくは50~500 m^2/g である。平均粒径が2 μm 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、500 μm を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が20 m^2/g 未満であると活性が低下することがあり、1000 m^2/g を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有するポリオレフィンを得ることができる。

【0068】本発明のポリオレフィンの製造方法は、上記触媒の存在下、オレフィン系マクロモノマーと炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれる一種以上のコモノマーとからなるポリオレフィンを製造する方法であるが、このオレフィン系マクロモノマーは以下の(1)、(2)及び(3)

- (1) ①重量平均分子量が200~100000であり、
 ②全不飽和末端に占めるビニル基の割合が60%以上であり、かつ
 ③エチレン又はプロピレン含有量が50モル%を超えるポリオレフィンである。
 (2) ①重量平均分子量が200~100000であり、
 ②極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g)と末端ビニル濃度C (個/炭素原子1000個)との積 $[\eta] \cdot C$ が0.05~2.0の範囲にあり、
 ③エチレン又はプロピレン含有量が50モル%を超えるポリオレフィンである。
 (3) ①炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれる一種以上のモノマーとポリエンとからなり、かつ重量平均分子量が200~

- 100000であり、
 ②極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g)と、末端ビニル濃度とポリエン由来の炭素-炭素二重結合濃度の和C' (個/炭素原子1000個)との積 $[\eta] \cdot C'$ が0.05~1.0の範囲にあり、
 ③ポリエン含有量が0を超え20モル%以下であるポリオレフィンである。
 のいずれかであることを要する。

【0069】上記マクロモノマー(1)において、重量平均分子量は200~100000であるが、400~90000が好ましく、500~80000がより好ましい。この重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、下記の装置及び条件にて測定したポリエチレン換算の重量平均分子量である。

装置: 本体 Waters ALC/GPC150C
 カラム 東ソー製 TSK MH+GMH6×2本
 条件: 温度 135℃
 溶媒 1, 2, 4-トリクロロベンゼン
 流量 1.0ミリリットル/分

【0070】また、マクロモノマー(1)において、全不飽和末端に占めるビニル基の割合が60%以上であるが、70%以上が好ましい。さらに、エチレン又はプロピレン含有量は50モル%を超えるものであるが、70モル%以上であることが好ましい。上記マクロモノマー(2)において、重量平均分子量は200~100000であるが、400~90000が好ましく、500~80000がより好ましい。また、マクロモノマー(2)において、極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g)と末端ビニル濃度C (個/炭素原子1000個)との積 $[\eta] \cdot C$ は0.05~2.0の範囲にあるが、この値が0.05より小さい場合は、マクロモノマーが高分子量体であるか又は末端ビニル濃度が極端に低いことを示しており、共重合が効率的に進行しない。また、2.0を超える場合は、末端ビニル濃度は高いものの、マクロモノマーの分子量が低く、本願発明の特徴である高溶解力化や相溶化の性能を十分に示すポリオレフィンを製造することができない。このような観点から $[\eta] \cdot C$ は0.07~1.8が好ましく、特に0.09~1.5が好ましい。極限粘度 $[\eta]$ は、デカリン溶媒中、温度135℃において測定したものである。この極限粘度 $[\eta]$ は0.001~2.0デシリットル/gの範囲にあることが好ましく、特に0.005~1.5デシリットル/gの範囲が好ましい。

【0071】マクロモノマー(2)の末端ビニル濃度C、すなわち炭素原子1000個当たりの末端ビニル基数は、下記の方法にて決定した。次のような方法により、赤外線吸収スペクトルの測定結果に基づいて算出する。すなわち、マクロモノマー(2)を熱プレスにより厚さが約100 μ mのフィルムとし、赤外線分光光度計

にて、907 cm^{-1} におけるピークの透過率を測定し、文献記載の方法〔「高分子分析ハンドブック」日本分析化学会編、240頁参照〕に基づき、以下の式から求めた値を炭素原子1000個当たりの末端ビニル濃度とする。

$$C = 1.14 \times 10^4 \log(I_0/I) \times (1/(D \times T))$$

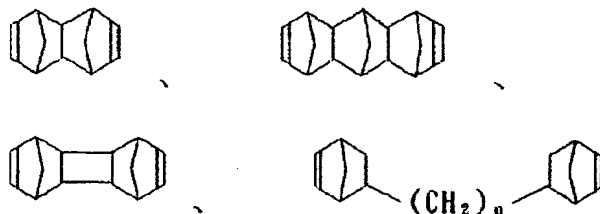
式中、各記号は次の内容を示す。

C ; 炭素原子1000個当たりの末端ビニル濃度
 I_0 ; ベースラインの透過率
 I ; 907 cm^{-1} の透過率
 D ; マクロモノマー(2)の密度(g/cc)
 T ; フィルム厚さ(mm)

【0072】また、末端ビニル濃度を核磁気共鳴スペクトルを常法により算出することも可能である。マクロモノマー(2)において、エチレン又はプロピレン含有量は50モル%を超えるものであるが、70モル%以上であることが好ましい。上記マクロモノマー(3)は、炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれる一種以上のモノマーとポリエンとからなるものである。炭素数2~20の α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、環状オレフィンとしては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ノルボルネン、1-メチルノルボルネン、5-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、5, 5, 6-トリ

リメチルノルボルネン、5-5エチルノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、テトラシクロドデセンなどが挙げられる。スチレン類としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、2,4,5-トリメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、p-t-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン、4-ビニルビフェニル、3-ビニルビフェニル、2-ビニルビフェニルなどのビニルビフェニル類などが挙げられる。

【0073】ポリエンとしては、 α -オレフィン残基、スチレン残基及び環状オレフィン残基の中から選ばれた少なくとも2個の同種又は異種の残基から形成された化合物及び環状ジエン化合物の中から選ばれた多官能性単量体が好ましく用いられる。このような多官能性単量体としては、例えば直鎖又は分岐の非環式ジエン化合物、単環脂環式ジエン化合物、多環脂環式ジエン化合物、シクロアルケニル置換アルケン類、芳香族環を有するジエン化合物、一分子中に α -オレフィン残基とスチレン残



($n=0\sim4$)

【0077】で示される化合物などが挙げられる。シクロアルケニル置換アルケン類としては、例えばアリルシクロヘキセン、ビニルシクロオクテン、アリルシクロドデセンなどが挙げられ、芳香族環を有するジエン化合物としては、例えばp-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、o-ジビニルベンゼン、ジ-(p-ビニルフェニル)メタン、1,3-ビス(p-ビニルフェニル)プロパン、1,5-ビス(p-ビニルフェニル)ペンタンなどが挙げられる。

【0078】一分子中に α -オレフィン残基とスチレン残基とを有するジエン化合物としては、例えばp-(2-プロペニル)スチレン、m-(2-プロペニル)スチレン、p-(3-ブテニル)スチレン、m-(3-ブテニル)スチレン、o-(3-ブテニル)スチレン、p-(4-ペンテニル)スチレン、m-(4-ペンテニル)スチレン、o-(4-ペンテニル)スチレン、p-(7-

基を有するジエン化合物などが挙げられる。

【0074】該直鎖又は分岐の非環式ジエン化合物としては、例えば1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、1,11-ドデカジエン、2-メチル-1,4-ペンタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、3-エチル-1,7-オクタジエンなどが挙げられ、単環脂環式ジエン化合物としては、例えば1,3-シクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、1,5-シクロドデカジエン、1,2-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。

【0075】また、多環脂環式ジエン化合物としては、例えばジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、5-メチル-2,5-ノルボルナジエン、さらにはアルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル及びシクロアルキリデンのノルボルネンであって、例えば5-メチリデン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-(3-ブテニル)ノルボルネン、5-(3-シクロペンテニル)-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、及び式

【0076】

【化10】

o-オクテニル)スチレン、p-(1-メチル-3-ブテニル)スチレン、p-(2-メチル-3-ブテニル)スチレン、m-(2-メチル-3-ブテニル)スチレン、o-(2-メチル-3-ブテニル)スチレン、p-(3-メチル-3-ブテニル)スチレン、p-(2-エチル-4-ペンテニル)スチレン、p-(3-ブテニル)- α -メチルスチレン、m-(3-ブテニル)- α -メチルスチレン、o-(3-ブテニル)- α -メチルスチレン、4-ビニル-4'-(3-ブテニル)ビフェニル、4-ビニル-3'-(3-ブテニル)ビフェニル、4-ビニル-4'-(4-ペンテニル)ビフェニル、4-ビニル-2'-(4-ペンテニル)ビフェニル、4-ビニル-4'-(2-メチル-3-ブテニル)ビフェニルなどが挙げられる。これらのジオレフィン類は、一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0079】マクロモノマー(3)において、重量平均

分子量は200~100000であるが、250~90000が好ましく、300~80000がより好ましい。また、マクロモノマー(3)において、極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g)と、末端ビニル濃度とポリエチン由来の炭素-炭素二重結合濃度の和 C' (個/炭素原子1000個)との積 $[\eta] \cdot C'$ は0.05~1.0の範囲にあるが、この値が0.05未満では、マクロモノマーが高分子量体であるか又は末端ビニル濃度が極端に低いことを示しており、共重合が効率的に進行しない。また、1.0を超える場合は、ゲル化等の問題が生じ、好ましくない。このような観点から $[\eta] \cdot C'$ は0.06~8が好ましく、特に0.07~7が好ましい。この極限粘度 $[\eta]$ は0.001~2.0デシリットル/gの範囲にあることが好ましく、特に0.005~1.5デシリットル/gの範囲が好ましい。マクロモノマー(3)において、ポリエチン含有量が0を超え20モル%以下であるが、ポリエチン含有量は0.01~15%が好ましい。マクロモノマー(3)の、末端ビニル濃度及びポリエチン由来の炭素-炭素二重結合濃度は以下のようにして求めることができる。

1) ポリエチンが直鎖又は非環式ジエン化合物である場合
上記マクロモノマー(2)の末端ビニル濃度 C と同様にして測定した値を C' とする。

2) ポリエチンが上記1)以外である場合
末端ビニル基と、ポリエチン由来の炭素-炭素二重結合濃度は上記マクロモノマー(2)と同様にして算出できる。それ以外の炭素-炭素二重結合は、核磁気共鳴スペクトル測定により、主鎖の炭素原子1000個当たり、すなわちモノマー繰返し500個当たりの炭素-炭素二重結合残基の個数を測定する。このようにして測定した測定値の和を C' とする。また、末端ビニル濃度及び炭素-炭素二重結合濃度は、核磁気共鳴スペクトルで常法により算出することも可能である。この場合は、モノマー繰返し単位500個当たりの末端ビニル数と炭素-炭素二重結合残基数との和を C' とする。

【0080】マクロモノマーとして、上記(1)、(2)又は(3)の条件を満たさないものを用いた場合、本発明の特徴である溶融張力や相溶性などが十分に発揮されないなどの不都合が生ずる。

【0081】このようなオレフィン系マクロモノマーは、例えばオレフィン重合用触媒の存在下にプロピレン単独、またはエチレン、炭素数4~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれる一種以上のコモノマーとプロピレンとを重合させることにより得られる。この場合、オレフィン重合用触媒としては、上述した(A)周期律表第4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも一種を含む触媒成分と(B)助触媒成分とからなる触媒が好適に使用される。重合形式としては、回分式、連続式のいずれであってもよく、また、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重

合法などの中から、任意の方法を採用することができる。

【0082】スラリー重合又は溶液重合を実施する場合に使用する重合溶媒としては、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。重合条件については、重合温度は、通常-50~200℃、好ましくは0~150℃、より好ましくは20~100℃の範囲である。重合圧力は、通常0.1~100kg/cm²G、好ましくは0.5~80kg/cm²G、より好ましくは1~60kg/cm²Gの範囲である。また、重合時間は、通常、0.1秒~10時間、好ましくは5秒~9時間、より好ましくは1分~8時間の範囲である。さらに、触媒の使用量は、原料モノマー/上記(A)成分モル比が、好ましくは $10^2 \sim 10^9$ 、より好ましくは $10^3 \sim 10^8$ となるように選ぶのが有利である。

【0083】また、本発明においては、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば(A)成分及び(B)成分と担体とさらに必要により上記有機アルミニウム化合物を加え、オレフィンを0.1~50kg/cm²加えて、-20~200℃で1分~40時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。マクロモノマーや目的とするポリオレフィンの極限粘度の制御(分子量の制御)は、重合触媒の各成分の使用割合や重合触媒の使用量、重合温度、重合圧力などを、上記範囲内で適宜選定することにより、行うことができる。

【0084】本発明の製造方法においては、上記触媒の存在下、上記(1)、(2)又は(3)の要件を満たすオレフィン系マクロモノマーと、炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれる一種以上のコモノマーとを共重合させることによりポリオレフィンを製造する。この場合、上記触媒には必要により有機アルミニウム化合物を加えることができる。ここで、有機アルミニウム化合物としては、上述した一般式(X)で表されるものを用いることができる。

(A)触媒成分と所望により用いられる有機アルミニウム化合物との使用割合は、(A)成分と(B)成分とからなる触媒が有機アルミニウム化合物を含まないものである場合は、モル比で好ましくは1:1~1:20000、より好ましくは1:5~1:2000、さらに好ましくは1:10~1:1000の範囲が望ましい。また、上記触媒が有機アルミニウム化合物を含むものであ

る場合は、その使用量によって変化するが、有機アルミニウム化合物を全く用いないか、または予備重合触媒中の遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物とのモル比を1:0.5~1:10000、より好ましくは1:2~1:8000の範囲で有機アルミニウム化合物を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多い場合、特に上記範囲を逸脱する場合は有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、また少ない場合は充分な触媒活性が得られず、好ましくない場合がある。

【0085】ポリオレフィンの製造に用いる炭素数2~20の α -オレフィン、環状オレフィン、スチレン類としては、マクロモノマー(3)において例示したものと同様のものが挙げられる。重合形式や重合条件は、前記マクロモノマーの製造と同様のものとすることができる。また、ブロック共重合法により、マクロモノマーの製造とは異なる反応条件によりオレフィンのブロック共重合体を製造することもできる。この場合、異なる反応条件とは、例えば、①前記触媒を用い、まずポリプロピレンの単独重合体を製造した後、次の反応ステップで、エチレン、炭素数4~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレン類から選ばれた単量体とプロピレンとを共重合することや②上記①と同様にして、エチレン、炭素数4~20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレンから選ばれた単量体とプロピレンとを共重合した後、次のステップで単量体の仕込み組成を変化させ、共重合組成の変化したブロック共重合体を製造すること等であり、単量体種、重合温度、圧力、時間、単量体仕込み組成を変化させ、二段階以上で重合反応を行うことを指す。

キャピラリー	: 直径2.095mm, 長さ8.0mm, 流入角90度
シリンダー径	: 9.0mm
シリンダー押出速度	: 10mm/分
巻き取り速度	: 3.14m/分
温度	: 230℃

【0088】上記ポリオレフィンの嵩密度は、0.2~0.5g/ccが好ましく、特に0.3~0.45g/ccが好ましい。なお、嵩密度はJIS K6721に準拠して求めた。

【0089】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

調製例1

シリカ担持メチルアルミノキサン n -ヘプタン懸濁液の調製

SiO₂ (富士シリシア化学社製、商品名:P-10) 27.1gを200℃で2時間減圧乾燥処理し、乾燥シリカ25.9gを得た。この乾燥シリカをドライアイス/メタノール浴で-78℃に冷却したトルエン400ミリリ

【0086】本発明の方法で得られたポリオレフィンの融点は通常50℃以上、好ましくは60℃以上、より好ましくは65℃以上、さらに好ましくは70~165℃の範囲である。なお、この融点は、下記の方法により測定した値である。すなわち、示差走査型熱量計〔セイコー電子工業(株)製、DSC200型〕を用い、室温から10℃/分の速度で200℃まで昇温し、200℃で3分間保持したのち、10℃/分で30℃まで降温する。30℃で5分間保持したのち、10℃/分で昇温し、その際に現れる融解ピークの温度を融点とする。このポリオレフィンは、メルトインデックスMIが0.01~1000g/10分の範囲にあるものが好ましい。このMIが0.01g/10分未満では熔融流動性が不充分であり、1000g/10分を超えると機械物性が著しく低下し、好ましくない。熔融流動性及び機械物性のバランスなどの面から、より好ましいMIは0.05~800g/10分の範囲であり、特に0.08~700g/10分の範囲が好ましい。なお、このMIは、ASTM D1238-T65に準拠し、温度230℃、荷重2.16kgの条件で測定した値である。

【0087】上記ポリオレフィンの熔融張力MSは、メルトインデックスMIによって大きく変化するが、通常0.2~50gの範囲にあることが好ましい。このMSが0.2g未満では、成形時にドローダウンが発生し、好ましくない。また、50gを超えると、熔融時の延伸性が劣る。より好ましいMSは0.4~45gの範囲であり、特に0.6~30gの範囲が好ましい。なお、熔融張力MSは、酸化防止剤を加えた試料について、東洋精機社製キャピログラフを用い、下記の条件で測定した値である。

ットル中に投入し、攪拌しながら、これに1.5モル/リットルのメチルアルミノキサントルエン溶液145.5ミリリットルを1.0時間かけて滴下ロートにより滴下した。この状態で4.0時間放置したのち、-78℃から20℃まで6.0時間で昇温し、さらにこの状態で4.0時間放置した。その後、20℃から80℃まで1.0時間で昇温し、80℃で4.0時間放置することにより、シリカとメチルアルミノキサンとの反応を完了させた。

【0090】この懸濁液を60℃でろ過し、得られた固形物を60℃にて、400ミリリットルのトルエンで2回、さらに60℃にて、400ミリリットルの n -ヘキサンで2回洗浄を実施した。洗浄後の固形物を60℃で4.0時間減圧乾燥処理することにより、シリカ担持メチルアルミノキサン33.69gを得た。メチルアルミノキサンの担持量は23.12重量%であった。このようにし

て得られたシリカ担持メチルアルミノキサン全量に、*n*-ヘプタンを加えて全容量を500ミリリットルとし、メチルアルミノキサン濃度0.27モル/リットルの懸濁液を調製した。

【0091】調製例2

シリカ担持メタロセン触媒の調製

調製例1で得られたシリカ担持メチルアルミノキサン懸濁液9.26ミリリットル（メチルアルミノキサン2.5ミリモル）を、乾燥窒素置換容器に採取し、*n*-ヘプタン20ミリリットルを加えて攪拌した。この懸濁液に、遷移金属化合物として、*rac*-ジメチルシランジイルービス（2-メチルーインデニル）ジルコニウムジクロリド [*rac*-Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂] のトルエン溶液10マイクロモルを添加し、室温で0.5時間攪拌した。その後、攪拌を停止し、固体触媒成分を沈降させ、沈降した固体触媒成分が淡黄色であり、溶液は無色透明であることを確認した。このようにして、シリカ担持メタロセン触媒を調製した。

【0092】調製例3

チタン固体触媒成分の調製

攪拌機付き500ミリリットルの反応器を窒素ガスで十分置換した後、マグネシウムジエトキシド30g、精製ヘプタン150ミリリットル、四塩化ケイ素4.5ミリリットル、フタル酸ジ-*n*-ブチル5.4ミリリットルを加え、攪拌を開始した。系内を90℃に保ちながら、四塩化チタン144ミリリットルを加え、さらに、110℃にて2時間攪拌を行った後、固体成分を分離して80℃の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン228ミリリットルを加え、110℃にて2時間攪拌を行った後、固体成分を分離して80℃の精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分を得た。上記と同様反応器を窒素ガスで十分に置換した後、精製ヘプタン230ミリリットル、上記固体触媒成分25g、該固体触媒成分中のチタン原子に対してトリエチルアルミニウムを1.0モル/モル、ジシクロペンチルジメトキシシランを1.8モル/モルの比率で加えた。次に、プロピレンを分圧0.3kg/cm² Gまで導入し、25℃にて4時間重合を行った。重合終了後、固体触媒成分を精製ヘプタンで数回洗浄し、さらに、二酸化炭素を供給し24時間攪拌した。

【0093】調製例4

シラン化合物処理モンモリロナイトのトルエン懸濁液の調製

市販のモンモリロナイト（クミネ工業社製、クニピアF）40gを粉砕機で4時間粉砕した。容積500ミリリットルの三つ口フラスコに粉砕したモンモリロナイト20gを入れ、塩化マグネシウム六水和物20gを溶解させたイオン交換水100ミリリットルを加えて分散させた。攪拌下、90℃にて0.5時間処理した。処理後、濾過して得られた固体成分を100ミリリットルの水にて3回洗浄した。上記塩化マグネシウム処理及び水洗を

もう一度繰り返した。次にこの固体成分を塩酸160ミリリットルに分散させ、攪拌しながら還流下、2時間処理した。処理後、濾過して得られた固体成分に対して、濾液が中性になるまで水洗を繰り返し、室温にて真空乾燥し、化学処理モンモリロナイトを得た。この化学処理モンモリロナイト1.0gを容積300ミリリットルのシュレンク管に入れ、トルエン25ミリリットルを加えて分散させた。ここにメチルフェネチルシリルジクロリド1.13g（5.2ミリモル）を加え、室温において60時間攪拌後、さらに100℃にて1時間攪拌した。攪拌終了後、静置して上澄み液を抜き出し、残った固体成分にトルエン200ミリリットルを加えて攪拌した後、静置して上澄み液を抜き出す操作を3回繰り返した。得られた固体にトルエンを加えて全量を50ミリリットルとし、懸濁液を調製した。

【0094】調製例5

シラン化合物処理モンモリロナイト担持メタロセン触媒の調製

調製例4にて得られたシラン化合物処理モンモリロナイト懸濁液50ミリリットルに（1, 2'-エチレン）

（2, 1'-エチレン）ビスインデニルハフニウムジクロリド [Et₂(Ind)₂HfCl₂] のトルエン溶液10マイクロモルを添加し、室温において0.5時間攪拌した。攪拌終了後、静置して上澄み液を抜き出し、得られた固体にトルエンを加えて全容量を50ミリリットルとし、触媒の懸濁液を調製した。

【0095】実施例1

マクロモノマーの製造

攪拌装置付き1.4リットルステンレス鋼製耐圧オートクレーブを80℃に加熱し、十分に減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し、室温においてこのオートクレーブに、乾燥脱酸素トルエン400ミリリットル、1, 6-ヘプタジエン15ミリモル、メチルアルミノキサン（アルベマール社製、トルエン溶液）5ミリモル、ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムジクロリド (Cp*HfCl₂) 0.02ミリモルを投入し、500rpmで10分間攪拌した。重合温度を80℃とし、プロピレンを5リットル/分、エチレンを0.1リットル/分の流量で供給し、全圧を4.0kg/cm² Gに保持しながら、220分間共重合を実施した。重合終了後、未反応モノマーを脱圧し、メタノールを少量添加した。反応混合物をフラスコに回収し、蒸発乾固により溶媒、未反応モノマーを除去した後、触媒残渣を分離するためヘプタンでポリマーを抽出分離し、回収した。収量は35.5gであった。ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により求めた重量平均分子量は34000であり、デカリン中135℃で測定した極限粘度[η]は0.05であり、¹H-NMRの測定から算出した末端ビニル濃度Cは97個/炭素原子1000個)であり、従って[η]・Cは4.85であった。また、1, 6-ヘプタ

ジエン含有量は14.5モル%、プロピレン含有量は71.0モル%であった。

【0096】実施例2

マクロモノマーとプロピレンとの共重合体の製造
 攪拌装置付き1.4リットルステンレス鋼製耐圧オートクレーブを80℃に加熱し、十分に減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し、室温においてこのオートクレーブに、乾燥脱酸素n-ヘプタン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム（トルエン溶液）1.0ミリモル、実施例1で製造したマクロモノマー2gを投入し、500rpmで10分間攪拌した。これに、調製例2で調製したシリカ担持メタロセン触媒を投入し（ジルコニウム原子換算で10マイクロモル）、反応温度を55℃に制御しながらプロピレンを8kg/cm² Gの圧力で連続的に供給し、90分間重合を実施した。重合終了後、未反応プロピレンを脱圧し、大量のメタノールで触媒を失活し、ろ過乾燥処理してポリプロピレン152gを得た。

【0097】実施例3

マクロモノマーとプロピレンとの共重合体の製造
 実施例2において、ジルコニウム触媒成分の代わりに調製例3で調製した触媒をチタン原子換算で3.3マイクロ

モル用い、さらに、ジシクロペンチルジメトキシシラン0.033ミリモル用い、水素ガスを0.5kg/cm² G供給した後、プロピレンを全圧が8kg/cm² Gとなるように連続的に供給し、60分間重合を実施した。なお、重合温度は80℃とした。重合終了後、未反応プロピレンを脱圧し、大量のメタノールで触媒を失活し、ろ過乾燥処理してポリプロピレン143gを得た。これらのポリプロピレンについて、メルトインデックスMI、極限粘度[η]、熔融張力MS、融点Tm、嵩密度を明細書本文に記載した方法に従って求め、評価した。結果を第1表に示す。

【0098】実施例4

実施例2において、調製例2で調製したシリカ担持メタロセン触媒（ジルコニウム原子換算で10マイクロモル）の代わりに調製例5にて得られたシラン化合物処理モンモリロナイト懸濁液5ミリリットルを添加し、重合温度を50℃、重合時間を100分とした以外は実施例1と同様に実施した。得られた共重合体について実施例1と同様の測定を行った。結果を第1表に示す。

【0099】

【表1】

第 1 表

	実施例2	実施例3	実施例4
収量 (g)	152	143	140
MI (g/10分)	15.4	7.3	10
極限粘度 [η] (dl/g)	1.36	1.73	1.20
融点 (℃)	146.8	164	143.5
嵩密度 (g/cc)	0.35	0.35	0.20
熔融張力 (g)	0.8	1.6	0.95

【0100】

【発明の効果】本発明によれば、熔融張力が高く、樹脂

相溶性に優れ、嵩密度の高いポリオレフィンを、安価に、かつ効率よく製造することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J027 AA08 AJ04 AJ06 BA02 BA03
BA05 CD01
4J028 AA01A AB01A AC01A AC04A
AC05A AC06A AC07A AC09A
AC10A AC27A AC28A BA00A
BA01B BB00A BB01B BC12B
BC15A BC16A BC25B CA05A
CA08A CA30B CB27A CB42A
CB52A CB53A CB54A CB57A
CB66A EA01 EB01 EB02
EB04 EB07 EB08 EB09 EB17
EB18 EB21 FA01 FA02
4J100 AA02P AA03P AA04Q AA07Q
AA09Q AA15Q AA15R AA16Q
AA17Q AA19Q AB02Q AB04Q
AB08Q AB09Q AB10Q AB13Q
AB15R AB16R AR03R AR04Q
AR09Q AR11Q AR16R AR17R
AR18R AR21R AR22R AS11R
AS15R BC43Q CA04 CA05
CA27 DA01 DA16 DA22 DA24
DA42 FA10 HC01 HC23